

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087686 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: F25J 3/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03395

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2003 (01.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 16 269.7 12. April 2002 (12.04.2002) DE
02011058.1 17. Mai 2002 (17.05.2002) EP(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): LINDE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Abraham-Lincoln-Strasse 21, 65189 Wiesbaden (DE).

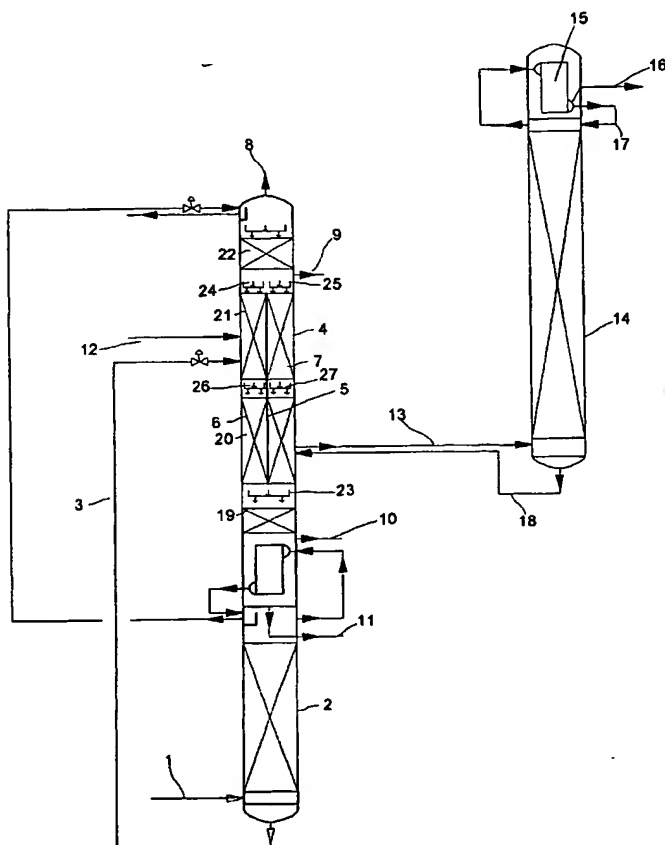
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GLATTHAAR, Rein-
hard [DE/DE]; Heiterwanger Strasse 34, 81373 München
(DE). KUNZ, Christian [DE/DE]; Irmgardstrasse 5,
81479 München (DE). RANKE, Harald [DE/DE];
Feldafingerstrasse 27, 82343 Pöcking (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: LINDE AKTIENGE-
SELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, 82049 Höll-
riegelskreuth (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING ARGON BY LOW-TEMPERATURE AIR SEPARATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON ARGON DURCH TIEFTEMPERATURLUFTZERLEGUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for extracting argon by low-temperature air separation. To this end, the rectifying system (2, 4) comprises at least one air separation column (4) subdivided into a first and second partial section (6, 7) by a partition (5) extending in a longitudinal direction of the column. A fluid (3) containing oxygen and argon is introduced into the first partial section (6), and a flow (13) containing oxygen and argon and having an argon concentration ranging from 15 % to 50 % is withdrawn from the second partial section (7).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft. Das Rektifiziersystem (2, 4) weist zumindest eine Luftzerlegersäule (4) auf, die eine in Säulenlängsrichtung verlaufende Trennwand (5) in einen ersten und einen zweiten Teilabschnitt (6, 7) unterteilt wird. In den ersten Teilabschnitt (6) wird ein Sauerstoff und Argon enthaltendes Fluid (3) eingeleitet. Dem zweiten Teilabschnitt (7) wird ein Sauerstoff und Argon enthaltender Strom (13) mit einer Argonkonzentration zwischen 15 % und 50 % entnommen.

WO 03/087686 A1

BEST AVAILABLE COPY



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Verfahren zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturluftzerlegung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem, das drei in Reihe angeordnete Rektifizierabschnitte aufweist, wobei der erste und der zweite sowie der zweite und der dritte Rektifizierabschnitt jeweils gas- und flüssigkeitsseitig miteinander verbunden sind, und wobei der zweite Rektifizierabschnitt zwei Teilabschnitte aufweist, die gas- und flüssigkeitsseitig nicht miteinander verbunden sind und parallel durchströmt werden, wobei in den ersten der zwei Teilabschnitte ein Sauerstoff und Argon enthaltendes Fluid eingeleitet wird und dem zweiten der zwei Teilabschnitte ein Sauerstoff und Argon enthaltender Strom entnommen wird.

Der Siedepunkt von Argon liegt zwischen den Siedepunkten von Sauerstoff und Stickstoff. Bei der klassischen Tieftemperaturzerlegung von Luft durch zweistufige Rektifikation reichert sich das Argon in einem mittleren Bereich der Niederdrucksäule an. Zur Argongewinnung wird aus diesem Bereich üblicherweise eine gasförmige Fraktion entnommen, die im wesentlichen aus Sauerstoff und Argon besteht. Diese mit etwa 10 % Argon angereicherte Fraktion wird der sogenannten Rohargonsäule zugeführt, in der eine rektifikatorische Trennung von Sauerstoff und Argon durchgeführt wird. Am Kopf der Rohargonsäule kann Argon abgezogen werden und in deren Sumpf sammelt sich eine im wesentlichen Sauerstoff enthaltende Flüssigkeit, die dann in die Niederdrucksäule zurückgeleitet wird.

In der Praxis werden häufig Argonreinheiten von über 95 % gefordert. Bei dem bekannten Verfahren wird der Rohargonsäule aber ein lediglich etwa 10 % Argon enthaltender Strom zugeführt. Um diesen auf die gewünschten hohen Argonreinheiten aufzukonzentrieren und um am Kopf der Rohargonsäule die gewünschte Produktmenge abziehen zu können, müssen in die Rohargonsäule beträchtliche Dampfmengen eingeleitet und in dieser rektifiziert werden. Entsprechend groß muss der Querschnitt der Rohargonsäule gewählt werden, wodurch erhebliche Investitionskosten entstehen.

- Insbesondere aus dem Gebiet der Kohlenwasserstoffgewinnung ist es bereits bekannt, sogenannte Trennwandkolonnen zur Zerlegung ternärer Gemische einzusetzen. Bei einer Trennwandkolonne wird ein Teil der Kolonne durch eine in Kolonnenlängsrichtung angeordnete Wand in zwei Teilabschnitte unterteilt. Oberhalb und unterhalb der Trennwand sind die beiden Teilabschnitte jeweils strömungsseitig verbunden. Bei entsprechender Verfahrensführung kann ein in den Teilabschnitt auf der einen Seite der Trennwand eingeleitetes Dreikomponentengemisch in einer einzigen Kolonne in drei Fraktionen zerlegt werden. Die am leichtesten siedende Komponente kann am Kopf der Trennwandkolonne, der Mittelsieder auf der der Zuführung entgegengesetzten Seite der Trennwand und die schwersiedende Komponente aus dem Sumpf gewonnen werden. Im Vergleich zu einer Kolonne ohne Trennwand können mit der Trennwandkolonne am Seitenabzug höhere Konzentrationen des Mittelsieders erzielt werden.
- 15 In der Tieftemperaturluftzerlegung werden Trennwandkolonnen bisher aufgrund ihrer schwierigeren Regelung kaum eingesetzt. In der EP 0 638 778 B1 wird ein Verfahren zur Tieftemperaturzerlegung von Luft in einer Trennwandkolonne beschrieben. Die Niederdrucksäule ist in einem mittleren Bereich durch eine Trennwand unterteilt. Auf der einen Seite der Trennwand wird Sumpfflüssigkeit aus der Drucksäule zugeführt, während auf der anderen Seite der Trennwand das argonhaltige Fluid abgezogen wird. Zur besseren Regelung des Verfahrens wird auf der Seite der Trennwand, auf der die Sumpfflüssigkeit eingeleitet wird, ein Abfallfluid entnommen. Die Verfahrensparameter werden so gewählt, dass das gewonnene argonhaltige Fluid eine Argonkonzentration von mindestens 70 % aufweist.
- 25 Bei einer Produktanforderung im Bereich von 70 % Argonkonzentration kann mit dem in der EP 0 638 778 B1 beschriebenen Verfahren die Anzahl der theoretischen Böden in der Rohargonsäule verringert und so Bauhöhe gespart werden. Werden allerdings hohe Argonkonzentrationen von beispielsweise mehr als 95 % gefordert, werden die Vorteile einer Aufkonzentrierung des aus der Niederdrucksäule abgezogenen und der Rohargonsäule zugeführten Fluids auf Werte über 70 % Argon immer geringer. Dies liegt darin begründet, dass zur Erzielung hoher Argonkonzentrationen die Mehrzahl der theoretischen Böden in der Rohargonsäule zur Entfernung der letzten Prozentanteile des Sauerstoffs aus dem Argon notwendig sind. Das heißt, bei hohen

Reinheitsanforderungen spielt die Ausgangskonzentration des in die Rohargonsäule eingeleiteten Fluids eine geringere Rolle.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es daher, ein verbessertes Verfahren zur
5 Argongewinnung durch Tieftemperaturluftzerlegung aufzuzeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, wobei die Argonkonzentration in dem dem zweiten Teilabschnitt entnommenen Strom zwischen 15 % und 50 %, bevorzugt zwischen 15 % und 40 %, besonders
10 bevorzugt zwischen 20 % und 35 %, liegt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass bei vorgegebener Menge und Reinheit des Argonprodukts eine Erhöhung der Ausgangskonzentration an Argon in dem in die Rohargonsäule eingeleiteten Strom eine Verringerung der überzuführenden
15 Dampfmenge mit sich bringt. Dies ist insofern positiv, als der Querschnitt der Rohargonsäule entsprechend reduziert und Kosten eingespart werden können.

Allerdings ist eine solche Erhöhung der Argonkonzentration im Seitenabzug der Luftzerlegersäule mit einer komplizierteren Ausführung der Luftzerlegersäule und einer
20 aufwändigeren Regelung verbunden. Ferner ist zu beachten, dass die Vorteile der Argonaufkonzentration im Seitenabzug aus der Luftzerlegersäule bei hohen Produktanforderungen immer geringer werden, da, wie oben beschrieben, in diesem Fall die Anzahl der theoretischen Böden in der Rohargonsäule im wesentlichen von der zu erreichenden Endkonzentration und nicht von der Ausgangskonzentration abhängt.

25 Untersuchungen haben nun gezeigt, dass die minimale Dampfmenge, die der Rohargonsäule für eine ordnungsgemäße Funktion zugeführt werden muss, mit wachsender Argonkonzentration zunächst abnimmt, ab einer Argonkonzentration von 50 % jedoch gleich bleibt. Das heißt, eine weitere Argonanreicherung im Seitenabzug
30 auf Werte über 50 % bringt keine weitere Verringerung der in die Rohargonsäule einzuleitenden Dampfmenge und damit keine Möglichkeit einer weiteren Querschnittsverringerung der Rohargonsäule mit sich. Es verbleibt lediglich der Vorteil einer höheren Argonkonzentration in dem der Rohargonsäule zugeführten Gemisch. Da aber bei hohen Anforderungen an die Argonreinheit die Anzahl der theoretischen
35 Böden in der Rohargonsäule im wesentlichen unabhängig von der

Ausgangskonzentration ist, ist eine weitere Erhöhung der Argonkonzentration in dem der Luftzerlegersäule entnommenen Strom nicht mehr sinnvoll. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde dieser Sachverhalt näher untersucht und festgestellt, dass eine Argonkonzentration zwischen 15 % und 50 % in dem dem zweiten

5 Teilabschnitt entnommenen Strom besonders günstig ist.

In der Praxis hat sich herausgestellt, dass eine Verfahrensführung, bei der aus dem zweiten Teilabschnitt ein Strom mit einer Argonkonzentration zwischen 15 % und 40 %, bevorzugt zwischen 20 % und 35 %, entnommen wird, besondere Vorteile bringt.

10

Die Erfindung ist insbesondere beim Einsatz einer Trennwandkolonne vorteilhaft. In diesem Fall weist das Rektifiziersystem zumindest eine Luftzerlegersäule auf, die drei in Reihe angeordnete Rektifizierabschnitte besitzt, wobei jeweils aneinander grenzende Rektifizierabschnitte gas- und flüssigkeitsseitig miteinander verbunden sind.

15

Der mittlere Rektifizierabschnitt weist eine Trennwand auf, die den Rektifizierabschnitt in zwei Teilabschnitte unterteilt. Innerhalb des zweiten Rektifizierabschnitts wird ein Gas- und Flüssigkeitsaustausch zwischen den beiden Teilabschnitten durch die Trennwand verhindert. Beide Teilabschnitte sind jedoch mit dem darüber und dem darunterliegenden Rektifizierabschnitt strömungsseitig verbunden.

20

Anstelle einer Trennwandkolonne kann die Aufteilung in zwei parallel durchströmte Teilabschnitte auch durch zwei parallel zueinander angeordnete Säulen erfolgen. Aus einer ersten Luftzerlegersäule wird an einer Zwischenstelle Flüssigkeit abgezogen und einer zweiten Säule zugeführt. Gas wird an einer zweiten Zwischenstelle aus der ersten Luftzerlegersäule herausgeleitet und in die zweite Säule eingebracht. Am Kopf der zweiten Säule entstehendes Gas und Flüssigkeit aus dem Sumpf der zweiten Säule werden in die erste Luftzerlegersäule, vorzugsweise an den beiden Zwischenstellen, zurückgeleitet. Die beiden strömungsseitig getrennten Teilabschnitte werden bei dieser Ausführung nicht durch eine Trennwand, sondern durch zwei parallel geschaltete Säulen realisiert.

30

Der aus dem zweiten Teilabschnitt, je nach Ausführung entweder aus der Luftzerlegersäule oder aus der zweiten Säule, entnommene Strom wird vorzugsweise in eine Rohargonsäule geleitet. Die dort anfallende, im wesentlichen Sauerstoff enthaltende Sumpfflüssigkeit wird vorzugsweise in den zweiten Teilabschnitt

35

zurückgeführt, das heißt in denjenigen Teilabschnitt, dem auch die argonhaltige Fraktion entnommen wird.

5 Die Erfindung eignet sich bevorzugt für ein Rektifiziersystem, welches eine Drucksäule und eine Niederdrucksäule aufweist, wobei die Trennwand in der Niederdrucksäule angeordnet ist, und wobei in den ersten Teilabschnitt ein mit Sauerstoff angereichertes Fluid aus der Drucksäule, vorzugsweise Sumpfflüssigkeit, eingeleitet wird.

10 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigen sich insbesondere dann, wenn Argon mit hoher Reinheit von mehr als 95 %, bevorzugt mehr als 98 %, und / oder Argon mit einem Sauerstoffgehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 10 ppm, in der Rohargonsäule gewonnen werden soll. Die Erfindung ist dann besonders vorteilhaft, wenn in der Rohargonsäule mehr als 100 theoretische Böden, bevorzugt zwischen 150 und 200 theoretische Böden, eingesetzt werden. In diesen Fällen ist die
15 Bauhöhe der Rohargonsäule ohnehin durch die für die hohe Endreinheit erforderliche Anzahl von theoretischen Böden festgelegt. Der Durchmesser der Rohargonsäule kann aber gegenüber den herkömmlichen Verfahren ohne Trennwandkolonne deutlich reduziert werden.

20 Vorzugsweise werden in der Luftzerlegersäule Packungen zur Rektifikation eingesetzt. Hierbei ist es günstig, wenn die Packungen in mehreren übereinander liegenden Bereichen, sogenannten Betten, angeordnet werden, wobei die zu rektifizierende Flüssigkeit und / oder das zu rektifizierende Gas zwischen je zwei Betten gesammelt und neu auf das nächste Packungsbett verteilt werden. Werden anstelle von
25 Packungen andere Einbauten oder Vorrichtungen zur Rektifikation in der Luftzerlegersäule verwendet, so hat es sich ebenfalls bewährt, Sammler und / oder Verteiler in bestimmten Abständen in der Luftzerlegersäule vorzusehen, um so Maldistributionen in der Säule entgegenwirken zu können.

30 Die Trennwand zwischen den beiden abgeteilten Bereichen in der Luftzerlegersäule endet vorzugsweise jeweils am oberen oder unteren Ende eines Packungsbettes, beziehungsweise beim Einsatz von anderen Kolonneneinbauten am oberen oder unteren Ende des entsprechenden Bereiches, der durch einen Sammler/Verteiler vom benachbarten Bereich abgeteilt ist. Da an diesen Stoßstellen zweier Säulenbereiche
35 ohnehin Sammler/Verteiler angeordnet sind, müssen beim Einsatz der Trennwand

keine zusätzlichen Sammler/Verteiler vorgesehen werden. Nur der unmittelbar oberhalb der Trennwand angeordnete Sammler/Verteiler muss so umgerüstet werden, dass er die Flüssigkeit in der gewünschten Weise auf die beiden durch die Trennwand voneinander abgeteilten Teilabschnitte verteilt. Entsprechendes gilt, wenn anstelle
5 einer Trennwandkolonne eine zweite parallel zur ersten Luftzerlegersäule angeordnete Säule verwendet wird.

Als besonders günstig hat es sich dabei erwiesen, die Luftzerlegersäule, insbesondere die Niederdrucksäule einer Doppelsäulenanlage, in vier Bereiche, bzw. bei der
10 Verwendung von Packungen in vier Packungsbetten, zu unterteilen und die Trennwand auf Höhe des zweiten und des dritten Bereiches vorzusehen.

In dem ersten und dem zweiten Teilabschnitt werden vorzugsweise Stoffaustauschelemente eingesetzt, die den gleichen Druckabfall für das aufsteigende
15 Gas bewirken.

Die Erfindung sowie weitere Einzelheiten der Erfindung werden im Folgenden anhand von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Hierbei
20 zeigen:

- Figur 1 eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,
- Figur 2 eine andere Ausführungsform gemäß der Erfindung,
- Figur 3 die der Rohargonsäule zuzuführende spezifische Dampfmenge in
25 Abhängigkeit von deren Argonkonzentration und
- Figur 4 die Argonausbeute in Abhängigkeit von der Argonkonzentration in dem der Rohargonsäule zugeführten Dampf.

In Figur 1 ist der Rektifikationsteil einer Tieftemperaturluftzerlegungsanlage mit
30 Argongewinnung dargestellt. Einsatzluft 1 wird, nach entsprechender Reinigung und Abkühlung, in die Drucksäule 2 eingeleitet. Die sich im Sumpf der Drucksäule 2 ansammelnde sauerstoffangereicherte Flüssigkeit wird über Leitung 3 in die Niederdrucksäule 4 überführt.

Die Niederdrucksäule 4 ist als Trennwandkolonne ausgeführt. Als

Rektifikationselemente sind in der Niederdrucksäule 4 Packungen vorgesehen, die in mehreren übereinander liegenden Betten 19, 20, 21, 22 angeordnet sind, die jeweils eine Höhe von etwa 6 m haben. Zwischen je zwei Betten sind Sammler/Verteiler 23, 24, 25, 26, 27 zum Sammeln und Verteilen der in der Niederdrucksäule 4 nach unten fließenden Flüssigkeit vorgesehen.

In einem mittleren Bereich der Niederdrucksäule 4 ist eine Trennwand 5 so

angeordnet, dass die Niederdrucksäule 4 in zwei Teilabschnitte 6, 7 unterteilt wird. Die

Trennwand 5 erstreckt sich dabei über die Gesamtlänge der beiden mittleren Packungsbetten 20 und 21. Ein Gas- und Flüssigkeitsaustausch zwischen den beiden abgetrennten Teilabschnitten 6, 7 ist in diesem Bereich nicht möglich.

Die Betten 19 und 22 unterhalb und oberhalb der abgetrennten Teilabschnitte 6, 7

erstrecken sich dagegen über den gesamten Querschnitt der Niederdrucksäule 4, so dass die in den beiden Teilabschnitten 6, 7 getrennt aufsteigenden bzw. herabfließenden Gas- bzw. Flüssigkeitsströme wieder zusammengeführt werden.

Der Niederdrucksäule 4 wird in den abgeteilten Teilabschnitt 6 über Leitung 3

Sumpfflüssigkeit aus der Drucksäule 2 zugeführt. Über Leitung 12 kann zudem

Turbinenluft in die Niederdrucksäule 4 eingeleitet werden. Am Kopf der

Niederdrucksäule 4 kann über Leitung 8 gasförmiger Produktstickstoff gewonnen

werden. Ferner ist oberhalb der abgeteilten Teilabschnitte 6, 7 ein Abzug 9 für

Unreinstickstoff vorgesehen. Aus dem Sumpf der Niederdrucksäule 4 kann über die

Leitungen 10 und 11 gasförmiger beziehungsweise flüssiger Produktsauerstoff entnommen werden.

In den beiden Teilabschnitten 6 und 7 sind Packungen mit gleicher spezifischer

Oberflächen eingebaut. Der in der Niederdrucksäule 4 aufsteigende Dampf erfährt

somit in beiden Teilabschnitten 6, 7 denselben Druckverlust. Die herabfließende

Flüssigkeit wird auf die beiden Teilabschnitte 6, 7 mittels der Verteiler 24, 25 verteilt.

Vorzugsweise wird auf beide Teilabschnitte 6, 7 dieselbe Flüssigkeitsmenge

aufgegeben. Zur Optimierung der Verfahrensführung kann es aber durchaus sinnvoll

sein, in den Teilabschnitten 6 und 7 unterschiedliche Flüssigkeitsdurchsätze

vorzusehen. Die Verteilung des aufsteigenden Dampfes auf die beiden Teilabschnitte

6, 7 stellt sich von Vorteil in Abhängigkeit von den entgegenströmenden Flüssigkeitsmengen und den Druckverlusten in den Packungsbetten 20, 21 von selbst ein.

- 5 Aus dem Teilabschnitt 7 wird ein im wesentlichen Argon und Sauerstoff enthaltender Strom 13 mit einer Argonkonzentration von 35 % abgezogen und in eine mit Packungen versehene Rohargonsäule 14 eingeleitet. In der Rohargonsäule 14 wird das Sauerstoff-Argon-Gemisch rektifiziert. Am Kopf der Rohargonsäule 14 wird das entstandene Argon in einem Kopfkondensator 15 kondensiert und zum Teil als Produkt
- 10 16 mit einem Restsauerstoffgehalt von weniger als 10 ppm gewonnen, zum Teil 17 als Rücklaufflüssigkeit wieder auf die Rohargonsäule 14 aufgegeben. Im Sumpf der Rohargonsäule 14 sammelt sich flüssiger Sauerstoff, der über Leitung 18 in den abgeteilten Teilabschnitt 7 der Niederdrucksäule 4 zurückgeführt wird.
- 15 In der Niederdrucksäule 4 sind durch die Trennwand 5 die Zuspisungen von Sumpfflüssigkeit 3 aus der Drucksäule 2 und Turbinenluft 12 von dem Argonabzug 13 abgetrennt. Auf diese Weise können in dem Argonabzug 13 deutlich höhere Argonkonzentrationen eingestellt werden als in Säulen ohne Trennwand.
- 20 In Figur 2 ist eine Ausführungsform der Erfindung dargestellt, bei der anstelle der Trennwand 5 eine parallele Seitenkolonne 30 vorgesehen ist. Gleiche Elemente sind in beiden Figuren mit denselben Bezugsziffern versehen.

Die Niederdrucksäule 4 ist in diesem Fall ohne Trennwand ausgeführt. Die aus dem

25 Rektifikationsabschnitt 22 herabfließende Flüssigkeit wird zum einen mittels des Verteilers 24 auf die Betten 20, 21 verteilt, die den ersten Teilabschnitt bilden. Der zweite Teilabschnitt wird durch die Seitenkolonne 30 realisiert. Ein Teil der aus dem Packungsbett 22 herabfließenden Flüssigkeit wird über Leitung 31 aus der Niederdrucksäule 4 abgezogen und der Seitenkolonne 30 am Kopf zugeführt. Am Kopf

30 der Seitenkolonne 30 entstehendes Gas wird über Leitung 32 oberhalb des Packungsbettes 21 in die Niederdrucksäule 4 zurückgeführt. Entsprechend wird mittels der Leitung 33 Flüssigkeit von der Seitenkolonne 30 in die Niederdrucksäule 4 beziehungsweise mittels der Leitung 34 Gas von der Niederdrucksäule 4 in die Seitenkolonne 30 geleitet.

Die Verfahrensweisen bei den Ausführungsformen nach Figur 1 und Figur 2 sind gleich, wobei lediglich in Figur 2 die Rektifizierabschnitte 20, 21 der Niederdrucksäule 4 den ersten Teilabschnitt 6 und die Seitenkolonne 30 den zweiten Teilabschnitt 7 darstellen. Entsprechend werden die Ströme 3, 12 in die Niederdrucksäule 4
5 eingeleitet, während der argonhaltige Strom 13 der Seitenkolonne 30 entnommen wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde durch Simulationen die der Rohargonsäule 14 zuzuführende spezifische, d.h. die auf die Argonproduktmenge bezogene Dampfmenge in Abhängigkeit von der Argonkonzentration des Dampfes
10 bestimmt. Die ermittelte Abhängigkeit ist in Figur 3 dargestellt. Dabei wurde von einer Argonproduktreinheit von 98,5 % und einer konstanten Argonausbeute, d.h. einem konstanten Verhältnis von Argonprodukt zur Argonmenge in der Einsatzluft, ausgegangen.

15 Die durchgezogene Kurve zeigt die theoretische Mindestdampfmenge bei unendlicher theoretischer Bodenzahl. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf der für eine theoretische Bodenzahl von 50 berechneten Zustände an. Beide Kurven haben im wesentlichen den gleichen Verlauf. Aus der Kurve für endliche Bodenzahl ist jedoch zu entnehmen, dass in diesem Fall gegenüber der theoretischen Kurve etwa 30 bis 40 %
20 größere Dampfmenge eingesetzt werden müssen.

Beide Kurven zeigen, dass zunächst mit steigender Argonkonzentration immer weniger Dampf in die Rohargonsäule 14 überführt werden muss, um Argon gewünschter Reinheit und Menge zu erhalten. Die Kurven nähern sich aber bei etwa 50 %
25 Argonkonzentration jeweils einem unteren Grenzwert an. Bei höheren Argonkonzentrationen ist keine beziehungsweise nur noch eine geringfügige weitere Absenkung der zuzuführenden Dampfmenge zu erwarten.

Infolge der sinkenden Dampfmenge bei steigender Argonkonzentration in dem
30 Speisestrom zur Rohargonsäule 14 kann diese in ihrem Durchmesser entsprechend geringer ausgeführt werden kann. Die Verringerung der Dampfmenge ist jedoch nur bis zu einer Argonkonzentration von etwa 50% zu beobachten. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf über 50 % lässt sich dagegen unter den vorliegenden Bedingungen keine weitere Verringerung der Dampfmenge erzielen, so dass auch keine weitere
35 Verkleinerung des Rohargonsäulenquerschnitts erreicht werden kann. Der mit der

Konzentrationserhöhung einhergehende Regelungsaufwand in der Niederdrucksäule steigt jedoch deutlich an.

- 5 Auch die Anzahl der theoretischen Böden in der Rohargonsäule 14 kann durch eine Erhöhung der Argonkonzentration in dem zuzuführenden Dampf 13 bei einer gewünschten Produktreinheit von 98,5 % nicht wesentlich gesenkt werden, da bei hohen Produktreinheiten die Anzahl der Böden durch die zu erzielende Endkonzentration und nicht durch die Ausgangskonzentration bestimmt wird.
- 10 Die Niederdrucksäule 4 wird erfindungsgemäß so betrieben, dass im Seitenabzug 13 eine Argonkonzentration von 45 % erreicht wird. Bei dieser Konzentration kann die in die Rohargonsäule 14 eingeleitete Dampfmenge minimiert und der Durchmesser der Rohargonsäule 14 entsprechend der Dampfmenge verringert werden.
- 15 In Figur 4 ist die Argonausbeute in Abhängigkeit von der Argonkonzentration des in die Argonsäule eingespeisten Dampfes dargestellt. Die durchgezogene Kurve gibt die berechneten Werte für eine kurze Trennwand, die gestrichelte Kurve für eine lange Trennwand wieder. Die Bodenzahl in der Niederdrucksäule wurde dabei konstant gehalten.
- 20 An der durchgezogenen Kurve erkennt man, dass die Argonausbeute in einem Bereich zwischen 10 und 25 % Argonkonzentration im zugespeisten Dampf im wesentlichen konstant bleibt. Die Kurve bricht bei 25 % ab, da mit der angenommenen Trennwandlänge keine höheren Argonkonzentrationen erzielbar sind. Bei einer
- 25 längeren Trennwand, die der Berechnung der gestrichelten Kurve zugrunde gelegt wurde, ist auch im Bereich höherer Argonkonzentrationen über 30 % bis zu 90 % eine im wesentlichen konstante Argonausbeute festzustellen. Eine Erhöhung der Argonkonzentration wirkt sich demgemäß nicht negativ auf die Ausbeute aus.

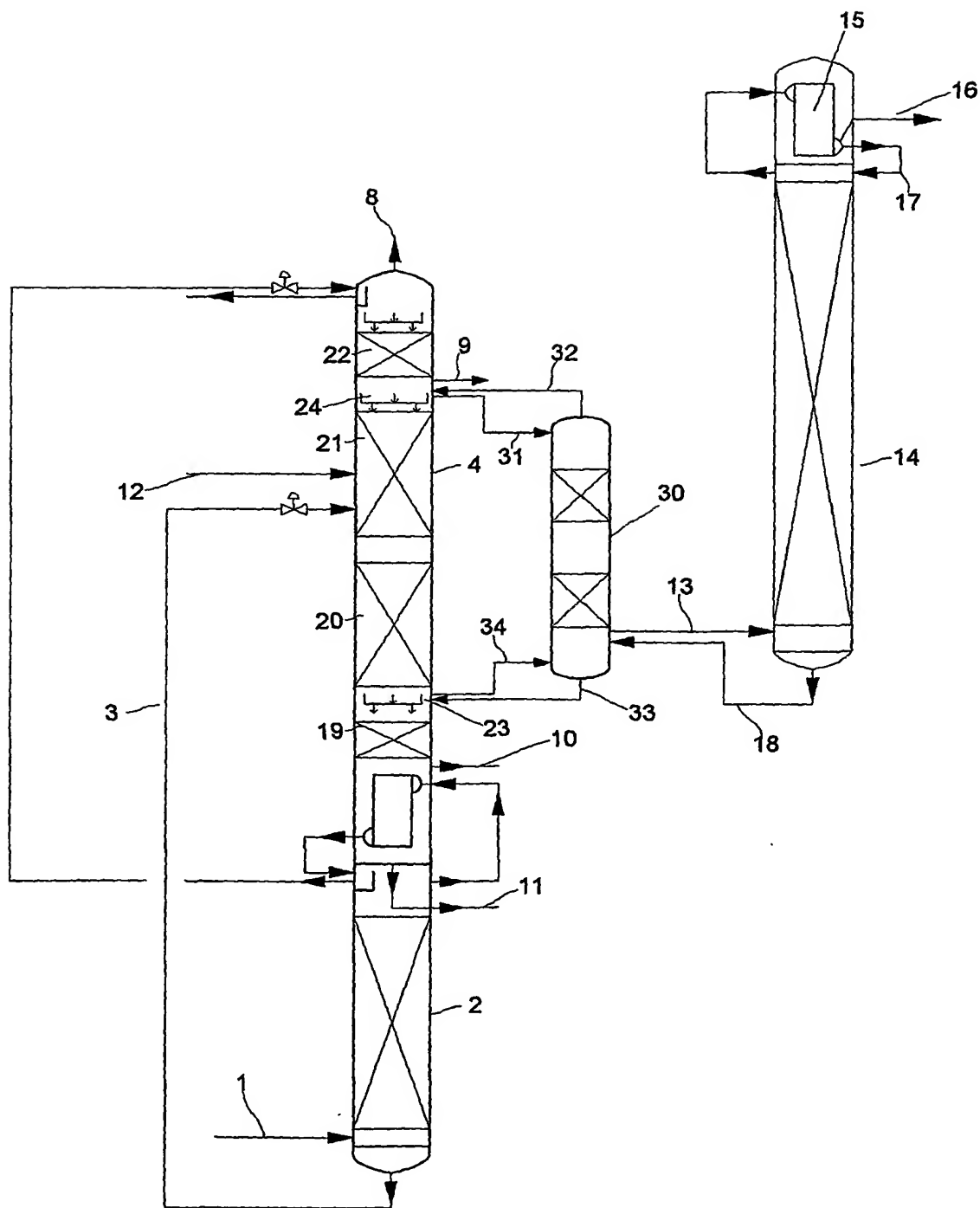
Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Argon durch Tieftemperaturzerlegung von Luft in einem Rektifiziersystem, das drei in Reihe angeordnete Rektifizierabschnitte aufweist, wobei der erste und der zweite sowie der zweite und der dritte
- 5 Rektifizierabschnitt jeweils gas- und flüssigkeitsseitig miteinander verbunden sind, und wobei der zweite Rektifizierabschnitt zwei Teilabschnitte aufweist, die gas- und flüssigkeitsseitig nicht miteinander verbunden sind und parallel durchströmt werden, wobei in den ersten der zwei Teilabschnitte ein Sauerstoff und Argon enthaltendes Fluid eingeleitet wird und dem zweiten der zwei Teilabschnitte ein
- 10 Sauerstoff und Argon enthaltender Strom entnommen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Argonkonzentration in dem dem zweiten Teilabschnitt (7, 30) entnommenen Strom (13) zwischen 15 % und 50 %, bevorzugt zwischen 15 % und 40 %, besonders bevorzugt zwischen 20 % und 35 %, liegt.
- 15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Rektifiziersystem zumindest eine Luftzerlegersäule (4) mit drei in Reihe angeordneten Rektifizierabschnitten (19, 20, 21, 22) aufweist, wobei der zweite Rektifizierabschnitt (20, 21) eine in Säulenlängsrichtung verlaufende Trennwand
- 20 (5) besitzt, wodurch die Luftzerlegersäule (4) auf Höhe der Trennwand (5) in einen ersten (6) und einen zweiten Teilabschnitt (7) unterteilt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Rektifiziersystem zumindest eine erste Luftzerlegersäule (4) und eine zweite Säule (30) aufweist, die an ihrem oberen und ihrem unteren Ende gas- und flüssigkeitsseitig mit
- 25 Zwischenstellen der ersten Luftzerlegersäule (4) verbunden sind, wobei der zwischen den Zwischenstellen der ersten Luftzerlegersäule gelegene Abschnitt (20, 21) und die zweite Säule (30) die beiden Teilabschnitte bilden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweiten Säule (30) der Sauerstoff und Argon enthaltende Strom (13) entnommen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der dem zweiten Teilabschnitt (7, 30) entnommene Strom (13) einer Rohargonsäule (14) zugeführt wird.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Sumpfflüssigkeit aus der Rohargonsäule (14) in den zweiten Teilabschnitt (7, 30) zurückgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass Argon mit einer Reinheit von mehr als 95 %, bevorzugt mehr als 98 %, in der
10 Rohargonsäule (14) gewonnen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Argon mit einem Sauerstoffgehalt von weniger als 10 ppm in der Rohargonsäule (14) gewonnen wird.
15
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohargonsäule (14) mehr als 100, bevorzugt 150 bis 200 theoretische Böden aufweist.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in den Rektifizierabschnitten (19, 20, 21, 22) zumindest zum Teil Packungen zur Rektifikation eingesetzt werden.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Sauerstoff und Argon enthaltende Fluid jeweils zwischen zwei Rektifizierabschnitten gesammelt und / oder verteilt wird (23, 24, 25, 26, 27).
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das in dem Rektifiziersystem gasförmig aufsteigende, Sauerstoff und Argon enthaltende Fluid im ersten und im zweiten Teilabschnitt (6, 7) denselben Druckverlust erfährt.
- 35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Rektifiziersystem eine Drucksäule (2) und eine Niederdrucksäule (4) aufweist, wobei die Trennwand (5) in der Niederdrucksäule (4) angeordnet ist, und wobei in

den ersten Teilabschnitt (6) ein mit Sauerstoff angereichertes Fluid (3) aus der Drucksäule (2) eingeleitet wird.

Fig. 2



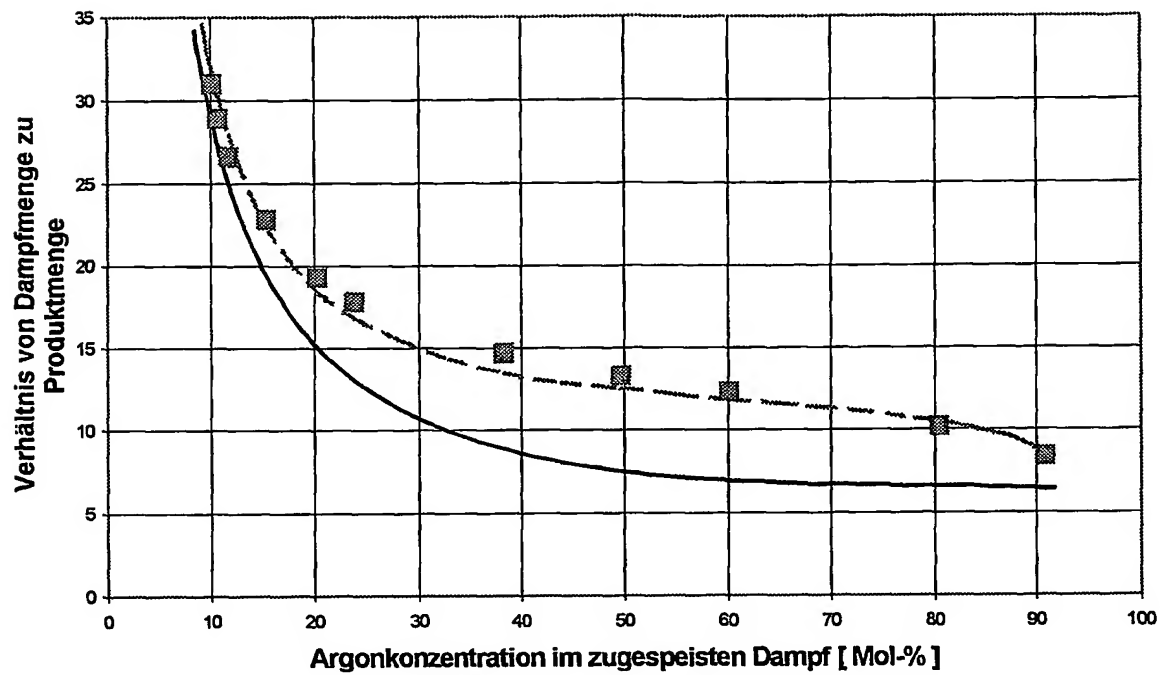


Fig. 3

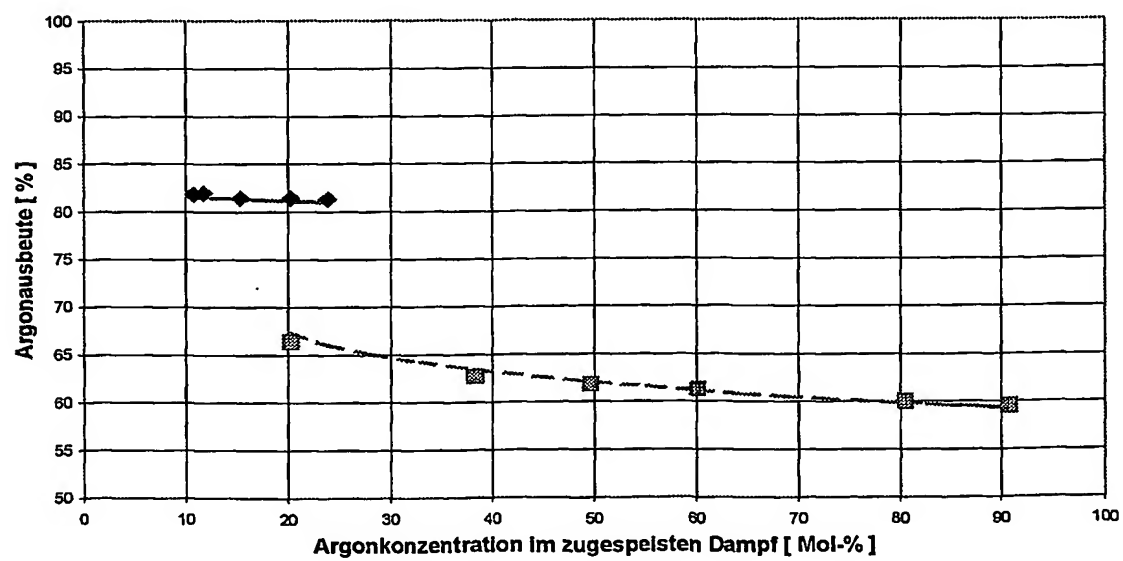


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/EP 03395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 F25J3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 F25J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 108 965 A (AIR PROD & CHEM) 20 June 2001 (2001-06-20) paragraphs '0022!-'0024!, '0033!; figure 1 ---	1-13
A	EP 0 638 778 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 15 February 1995 (1995-02-15) cited in the application figure 7 ---	1-13
A	BECKER H ET AL: "PARTITIONED DISTILLATION COLUMNS - WHY, WHEN & HOW" CHEMICAL ENGINEERING, MCGRAW-HILL. NEW YORK, US, vol. 108, no. 1, January 2001 (2001-01), pages 68-74, XP001051738 ISSN: 0009-2460 figure 3.1A --- -/--	3,4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2003

Date of mailing of the international search report

29/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Göritz, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT/EP 03395

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 946 942 A (BONAQUIST DANTE PATRICK ET AL) 7 September 1999 (1999-09-07) the whole document ---	1,2,5-13
A	EP 1 108 966 A (AIR PROD & CHEM) 20 June 2001 (2001-06-20) the whole document -----	1,2,5-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No

PCT/EP 03/03395

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1108965	A	20-06-2001	US 6240744 B1	05-06-2001
			CA 2327751 A1	13-06-2001
			CN 1300930 A	27-06-2001
			EP 1108965 A1	20-06-2001
			JP 2001224901 A	21-08-2001
EP 0638778	A	15-02-1995	US 5339648 A	23-08-1994
			BR 9402432 A	14-03-1995
			CA 2125893 A1	06-02-1995
			CN 1099472 A	01-03-1995
			DE 69402274 D1	30-04-1997
			DE 69402274 T2	04-09-1997
			EP 0638778 A1	15-02-1995
			ES 2099510 T3	16-05-1997
			JP 7060003 A	07-03-1995
US 5946942	A	07-09-1999	BR 9904340 A	10-10-2000
			CA 2279557 C	18-03-2003
			CN 1243940 A	09-02-2000
			DE 69907822 D1	18-06-2003
			EP 0978700 A1	09-02-2000
			KR 2000017038 A	25-03-2000
			US 6023945 A	15-02-2000
EP 1108966	A	20-06-2001	US 6250106 B1	26-06-2001
			EP 1108966 A1	20-06-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 F25J3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 F25J B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 108 965 A (AIR PROD & CHEM) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Absätze '0022!-'0024!, '0033!; Abbildung 1	1-13
A	EP 0 638 778 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 15. Februar 1995 (1995-02-15) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 7	1-13
A	BECKER H ET AL: "PARTITIONED DISTILLATION COLUMNS - WHY, WHEN & HOW" CHEMICAL ENGINEERING, MCGRAW-HILL. NEW YORK, US, Bd. 108, Nr. 1, Januar 2001 (2001-01), Seiten 68-74, XP001051738 ISSN: 0009-2460 Abbildung 3.1A	3,4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindarischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindarischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Göritz, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat

Aktenzeichen

PCT/

3/03395

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 946 942 A (BONAQUIST DANTE PATRICK ET AL) 7. September 1999 (1999-09-07) das ganze Dokument ----	1,2,5-13
A	EP 1 108 966 A (AIR PROD & CHEM) 20. Juni 2001 (2001-06-20) das ganze Dokument -----	1,2,5-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat
PCT 03/03395

Aktenzeichen

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1108965 A	20-06-2001	US 6240744 B1 CA 2327751 A1 CN 1300930 A EP 1108965 A1 JP 2001224901 A	05-06-2001 13-06-2001 27-06-2001 20-06-2001 21-08-2001
EP 0638778 A	15-02-1995	US 5339648 A BR 9402432 A CA 2125893 A1 CN 1099472 A DE 69402274 D1 DE 69402274 T2 EP 0638778 A1 ES 2099510 T3 JP 7060003 A	23-08-1994 14-03-1995 06-02-1995 01-03-1995 30-04-1997 04-09-1997 15-02-1995 16-05-1997 07-03-1995
US 5946942 A	07-09-1999	BR 9904340 A CA 2279557 C CN 1243940 A DE 69907822 D1 EP 0978700 A1 KR 2000017038 A US 6023945 A	10-10-2000 18-03-2003 09-02-2000 18-06-2003 09-02-2000 25-03-2000 15-02-2000
EP 1108966 A	20-06-2001	US 6250106 B1 EP 1108966 A1	26-06-2001 20-06-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.